

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年1 月15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/005379 A1

(51) 国際特許分類: C08J 5/18, C08G 85/00, 61/00, H01L 29/786, 51/00, 31/04, 31/08, G03G 5/07 // C08L 101:00

(UEDA, Masato) [JP/JP]; 〒305-0046 茨城県 つくば市 東2-8-39 Ibaraki (JP). 関根 千津 (SEKINE, Chizu) [JP/JP]; 〒300-4249 茨城県 つくば市 洞下100-19 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008637

(22) 国際出願日: 2003 年7 月8 日 (08.07.2003)

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-199750 2002 年7 月9 日 (09.07.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

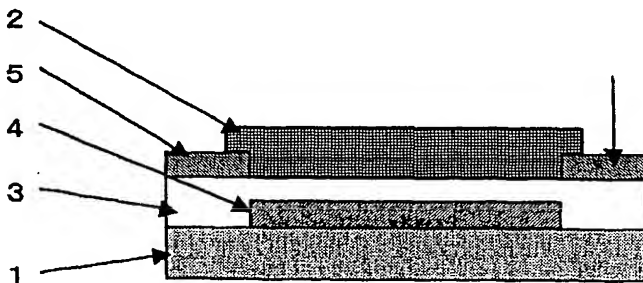
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田 将人

/続葉有/

(54) Title: POLYMER THIN FILM AND POLYMER THIN FILM DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 高分子薄膜およびそれを用いた高分子薄膜素子



(57) Abstract: A polymer thin film having a thickness within the range from 1 nm to 100 μ m, and containing a polymer having a liquid crystallinity, a number-average molecular weight of 10^3 to 10^8 in terms of equivalent polystyrene molecular weight and an electron mobility or hole mobility of 10^5 cm²/Vs or more. Such a polymer thin film can be utilized for various polymer thin film devices such as an organic transistor, organic solar cell, optical sensor, electrophotographic photosensitive body, spatial modulation element, and photorefractive device.

(57) 要約:

液晶性を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、かつ電子移動度またはホール移動度が 10^{-5} cm²/Vs 以上である高分子を含み、膜厚が1 nmから100 μ mの範囲にある高分子薄膜を提供する。該高分子薄膜は、有機トランジスタ、有機太陽電池、光センサ、電子写真感光体、空間変調素子、フォトリソグラフィ素子など種々の高分子薄膜素子に用いることができる。

WO 2004/005379 A1



(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

一 国際調査報告書

明細書

高分子薄膜およびそれを用いた高分子薄膜素子

5 技術分野

本発明は、高分子薄膜とその高分子薄膜を用いた高分子薄膜素子に関する。

背景技術

電子輸送性またはホール輸送性を有する有機材料を含む薄膜は、有機トランジスタ、有機太陽電池などの薄膜素子への応用が期待され、種々検討されている。

- 10 このような薄膜として、電子輸送性またはホール輸送性の分子構造を主鎖に持つ高分子化合物からなる薄膜が検討されており、その例としては、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体などからなる高分子薄膜が知られている。

発明の開示

- 15 本発明の目的は、有機トランジスタ、有機太陽電池などの薄膜素子用の薄膜として有用な新規な高分子薄膜を提供することにある。

- 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、薄膜素子用の薄膜として有用な高分子薄膜を見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は、液晶性を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、かつ電子移動度またはホール移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である高分子を含み、膜厚が 1 nm から $100 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある高分子薄膜に係るものである。
- 20

図面の簡単な説明

- 図1は、本発明に係る逆スタガ型有機トランジスタの概略断面図を示す。
- 図2は、本発明に係る順スタガ型有機トランジスタの概略断面図を示す。
- 25 図3は、本発明に係る太陽電池の概略断面図を示す。
- 図4は、本発明に係る積層型光センサの概略断面図を示す。
- 図5は、本発明に係る積層型光センサの概略断面図を示す。
- 図6は、本発明に係る単層型光センサの概略断面図を示す。

図 7 は、本発明に係る単層型電子写真感光体の概略断面図を示す。

図 8 は、本発明に係る積層型電子写真感光体の概略断面図を示す。

図 9 は、本発明に係る積層型電子写真感光体の概略断面図を示す。

図 10 は、本発明に係る空間光変調素子の概略断面図を示す。

- 5 図 11 は、本発明に係るフォトリフラクティブ素子の概略断面図を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子薄膜に用いられる高分子は液晶性を有するものであることを要する。ここに、液晶性を有するとは、高分子が液晶相を示すことであり、10

0℃以上の温度で液晶性を有するものが好ましい。液晶相を示すことは、偏光顕

- 10 微鏡観察および示差走査熱量測定、X線回折測定などにより確認できる。

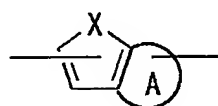
本発明の高分子薄膜に用いられる高分子のポリスチレン換算の数平均分子量は $10^3 \sim 10^8$ であり、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ である。

また、該高分子は、電子移動度またはホール移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であり、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上がさらに好ましい。電子移動度およびホール移動度

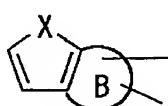
- 15 は、タイムオブフライト法、電界効果トランジスタ法等で測定することができる。

本発明に用いる高分子の中では、ヘテロ原子を含む5員環構造を主鎖に有する高分子が、好ましく、下記式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)または(1-5)で示される繰り返し単位(以下、ヘテロ原子縮合環単位ということがある)を含むものがより好ましい。

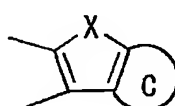
20



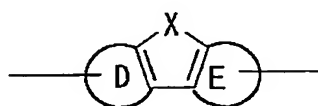
(1-1)



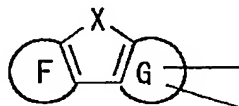
(1-2)



(1-3)



(1-4)



(1-5)

式中、Xはヘテロ原子またはヘテロ原子を含む2価の基を表す。

ヘテロ原子を含む2価の基において、該基が含むヘテロ原子の1個は、本繰り返し単位のA～G環に隣接する5員環に含まれることを要する。

ここで、ヘテロ原子とは、炭素以外の原子で最低二価の十分安定な共有原子価を有するものをいい、酸素、硫黄、窒素、燐、硼素などがあげられる。

Xとしては、ヘテロ原子であるS、O、ヘテロ原子を含む2価の基であるSiRR'が好ましく、より好ましくはSである。

SiRR'におけるRおよびR'は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、または1価の複素環基を表す。

A環、B環、C環、D環、E環、F環およびG環はそれぞれ独立に、芳香環を表す。該芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環などの芳香族炭化水素環；ピリジン環、ピピリジン環、フェナントロリン環、キノリン環、イソキノリン環、チオフエン環、フラン環、ピロール環などの複素芳香環があげられる。

該芳香環は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。また、置換基が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。

上記置換基におけるアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度である。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、ト

リフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などがあげられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

- 5 アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度である。その具体的としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシル
- 10 ルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などがあげられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジ
- 15 メチルオクチルオキシ基が好ましい。

- アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度である。その具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシル
- 20 ルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などがあげられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

- 25 アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基 ($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル

基、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。ここに、アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、*i*-プロピルオキシ、ブトキシ、*i*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基として具体的にはメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、*i*-プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、*i*-ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基などが例示される。

アリールオキシ基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、*i*-プロピルオキシ、ブトキシ、*i*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基として具体的にはメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、プロピルフェノキシ基、1,3,5-トリメチルフェノキシ基、メチルエチルフェノキシ基、*i*-プロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、*i*-ブチルフェノキシ基、*t*-ブチルフェノキシ基、ペンチルフェノキシ基、

イソアミルフェノキシ基、ヘキシルフェノキシ基、ヘプチルフェノキシ基、オクチルフェノキシ基、ノニルフェノキシ基、デシルフェノキシ基、ドデシルフェノキシ基などが例示される。

アリールチオ基は、炭素数は通常 3～60 程度であり、具体的には、フェニルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

アリールアルキル基は、炭素数は通常 7～60 程度であり、具体的には、フェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

アリールアルコキシ基は、炭素数は通常 7～60 程度であり、具体的には、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルプロトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクチロキシ基などのフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

アリールアルキルチオ基は、炭素数は通常 7～60 程度であり、具体的には、フェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、1-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、2-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基が好ましい。

アリールアルケニル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、1-ナフチル-C₂～C₁₂アルケニル基、2-ナフチル-C₂～C₁₂アルケニル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₂～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルケニル基が好ましい。

アリールアルキニル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₂～C₁₂アルキニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルキニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₂～C₁₂アルキニル基、1-ナフチル-C₂～C₁₂アルキニル基、2-ナフチル-C₂～C₁₂アルキニル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルキニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₂～C₁₂アルキニル基が好ましい。

置換アミノ基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1または2個の基で置換されたアミノ基をいい、置換基の炭素数は通常1～60程度である。

具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル-C₁～C₁₂アルキ

- ルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示される。

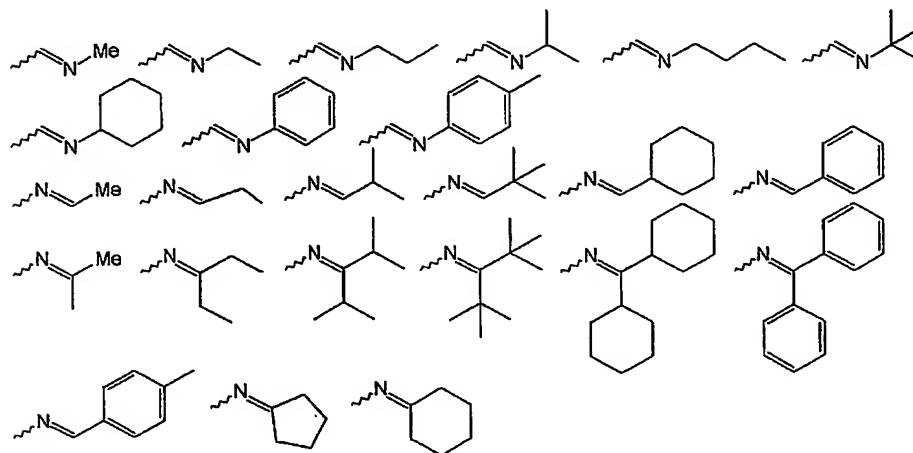
置換シリル基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1個の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基をいい、置換基の炭素数は通常1~60程度である。

- 具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

アシル基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

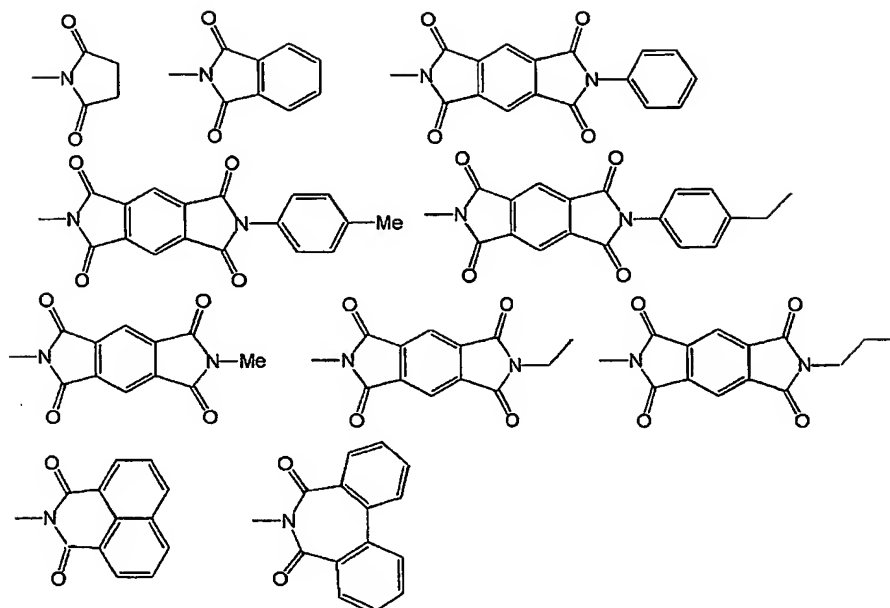
- アシルオキシ基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

イミノ基は、炭素数2～20程度であり、具体的には、以下の構造式で示される基などが例示される。



- 5 アミド基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基、などが例示
- 10 される。

イミド基は通常炭素数2～60程度であり、具体的には以下に示す基が例示される。



- 置換カルボキシル基は、通常炭素数 2 ～ 60 程度であり、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基で置換されたカルボキシル基をいい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、
- 5 i-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチロキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチロキシカルボニル基、オクチロキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニロキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチロキシカルボニル基、ドデシロキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、
- 10 ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシロキシカルボニル基、パーフルオロオクチロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジロキシカルボニル基、などがあげられる。
- 15 1 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 1 個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常 4 ～ 60 程度であり、好ましくは 4 ～ 20 である。なお、複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。ここに複素環化合物とは、

環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、燐、硼素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

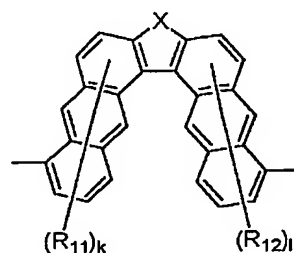
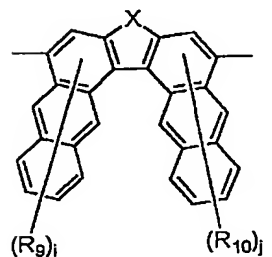
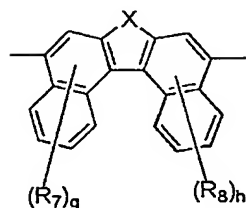
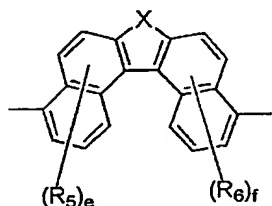
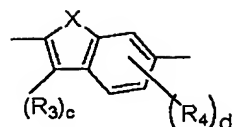
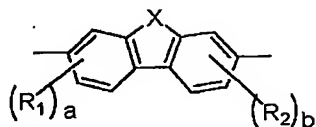
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

尚、 $S i R R'$ におけるRおよびR'は、上述のとおり、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、または1価の複素環基を表すが、これらの具体例としては、A環、B環等の芳香環が有してもよい置換基と同じものを挙げることができる。

上記置換基および $S i R R'$ のR、R'の例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。また、2つのアルキル鎖の先端が連結されて環を形成していても良い。さらに、アルキル鎖の一部のメチル基やメチレン基はヘテロ原子を含む基や一つ以上のフッ素で置換されたメチル基やメチレン基で置き換えられていてもよく、それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

ヘテロ原子縮合環単位は、溶解性、液晶性、電子またはホール輸送特性等の観点から、上記の置換基を1つ以上有していることが好ましい。

上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)または(1-5)で示される繰り返し単位のなかでは、(1-1)または(1-4)が好ましく、中でも(1-4)がさらに好ましい。好ましい繰り返し単位としては、以下の構造が例示される。

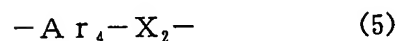
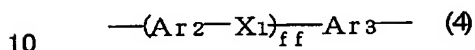


5

- 式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、
 10 アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、またはシアノ基を示す。 a および b はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を示す。 c は 0 または 1 を示す。 d は 0 ～ 3 の整数を示す。 e 、 f 、 g
 15 および h はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を示す。 i 、 j 、 k および l はそれぞれ独立に 0 ～ 7 の整数を示す。 a 、 b 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 l がそれぞれ 2 以上の場合、 $R_1 \sim R_{12}$ で表される複数の置換基 はそれぞれ同一でも異なっていてよい。また、 $a + b$ 、 $c + d$ 、 $e + f$ 、 $g + h$ 、 $i + j$ 、 $k + l$ はそれぞれ 1 以上であることが好ましい。

本発明に用いるヘテロ原子縮合環単位を含む高分子において、ヘテロ原子縮合環単位の量は通常全繰り返し単位の10モル%以上であり、好ましくは30モル%以上であり、さらに好ましくは50モル%以上である。

本発明に用いるヘテロ原子縮合環単位を含む高分子において、該高分子が含む
5 ことができる、ヘテロ原子縮合環単位以外の繰り返し単位のなかで、下記式
(3)、式(4)、式(5)または式(6)で示される繰り返し単位が好ましい。



15

式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立に $-CR_{13}=CR_{14}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R_{15})-$ 、または $-(SiR_{16}R_{17})_m-$ を示す。 R_{13} および R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、
20 アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。 f は1~2の整数を示す。 m は1~12の整数を示す。

本発明において、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除
25 いた原子団であり、通常炭素数は6~60程度であり、好ましくは6~20である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。

アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、フルオレンー
基、トリフェニレン基、スチルベンー、ジスチルベンー、およびナ
フタレンジイル基、アントラセニレン基、フェナントレンジイル基、ピレンジ
イル基などの二価の縮合環化合物基などが例示される。中でもフェニレン基、ビ
フェニレン基、フルオレンー、スチルベンーが好ましい。

本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除
いた残りの原子団をいい、炭素数は通常3～60程度である。ここに複素環化合物
とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでな
く、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むもの
をいう。

2価の複素環基としては、例えば以下のものがあげられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジンー、ジアザ
フェニレン基、キノリンジイル基、キノキサリンジイル基、アクリジン基、
ビピリジンジイル基、フェナントロリンジイル基、などがあげられる。ヘテロ原
子としてけい素、窒素、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基。ヘテロ
原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基があげられる。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、セレンなどを含む5員環縮合複素環基があげ
られる。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそ
のヘテロ原子の α 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基があげられる。

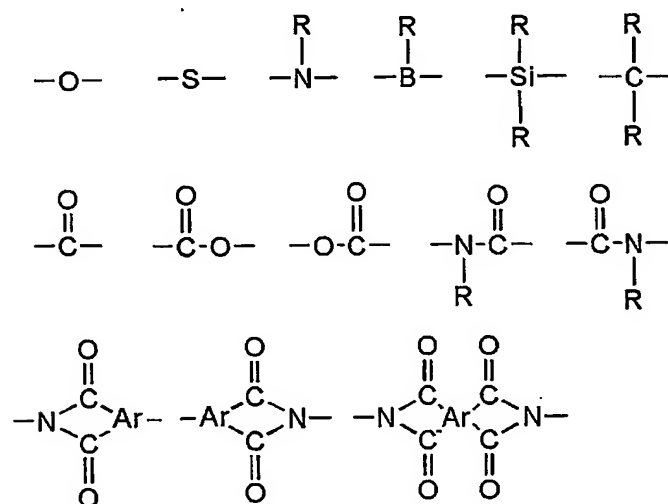
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそ
のヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基があげられる。ヘテロ原子
として酸素、窒素、硫黄、などを含む5員環縮合複素環基にフェニル基やフリル
基、チエニル基が置換した基があげられる。

本発明において、金属錯体構造を有する2価の基とは、有機配位子を有する金
属錯体の有機配位子から水素原子を2個除いた残りの2価の基である。該有機配
位子の炭素数は、通常4～60程度であり、例えば、8-キノリノールおよびそ
の誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルピリジンおよ

びその誘導体、2-フェニルベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などがあげられる。

- また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどがあげられる。有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯体、三重項発光錯体などがあげられる。

- なお、本発明の高分子薄膜に用いられる高分子は、電子またはホール輸送特性を損なわない範囲で、ヘテロ原子縮合環単位および式(3)～式(6)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、これらの繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは $R_1 \sim R_{12}$ と同じ基を示し、Arは炭素数6～60個の芳香族炭化水素基を示す。



また、本発明の高分子薄膜に用いられる高分子は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分
5 かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

また、本発明の高分子薄膜に用いられる高分子の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるの
10 で、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。（例えば、特開平9—45478）

本発明の高分子薄膜は、上記高分子の1種類を単独で含むものであってもよく、また上記高分子2種類以上を含むものであってもよい。また、高分子薄膜の電子またはホール輸送性を高めるため、上記高分子以外に電子またはホール輸送性を
15 有した低分子化合物または高分子化合物を混合して用いることもできる。該ホール輸送性材料としては、公知のものが使用でき、例えばピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくは
20 その誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリフェニレンビニレンもしくはその誘導体、またはポリチエニレンビニレンもしくはその誘導体などが例示され、電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、例えばオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノ
25 ンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8—ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体、

導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体などが例示される。

さらに、本発明の高分子薄膜は、高分子薄膜中で吸収した光により電荷を発生させるために、電荷発生材料を含んでいてもよい。電荷発生材料としては公知の
5 ものが使用でき、アゾ化合物およびその誘導体、ジアゾ化合物およびその誘導体、無金属フタロシアニン化合物およびその誘導体、金属フタロシアニン化合物およびその誘導体、ペリレン化合物およびその誘導体、多環キノン系化合物およびその誘導体、スクアリリウム化合物およびその誘導体、アズレニウム化合物およびその誘導体、チアピリリウム化合物およびその誘導体、C 6 0などのフラーレン
10 類およびその誘導体が例示される。

またさらに、高分子薄膜は、種々の機能を発現させるために必要な材料を含んでいてもよい。例えば、フォトリフラクティブ効果を得るための2次または3次の非線形光学効果を示す材料、吸収した光により電荷を発生させる機能を増感するための増感剤、安定性を増すための安定化剤、UV光を吸収するためのUV吸収剤などが例示される。
15

本発明の高分子薄膜は、機械的特性を高めるため、上記高分子以外的高分子材料を高分子バインダーとして含んでいてもよい。高分子バインダーとしては、電子またはホール輸送性を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好ましく用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ
20 (N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。

25 本発明の高分子薄膜の膜厚は、1 nmから100 μ mの範囲であり、好ましくは2 nmから500 nmの範囲であり、さらに好ましくは5 nmから200 nmの範囲である。

本発明の高分子薄膜の製造方法に制限はないが、例えば、前記高分子、必要に応じて混合する電子またはホール輸送材料、高分子バインダーを含む溶液からの成膜による方法が例示される。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、該高分子および混合する電子またはホール輸送材料、高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。

本発明の高分子薄膜に用いられる高分子に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタンなどの塩素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法などの塗布法を用いることができ、スピコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法が好ましい。

本発明の高分子薄膜を製造する工程には、高分子を配向させる工程が含まれていてもよい。

この工程により高分子を配向させた高分子薄膜は、主鎖分子または側鎖分子が一方方向に並ぶので、電子またはホール移動度が向上する傾向にある。

高分子を配向させる方法としては、液晶の配向手法として知られているもの、例えば「液晶の基礎と応用」(松本正一、角田市良共著、工業調査会1991年)第5章、「強誘電性液晶の構造と物性」(福田敦夫、竹添秀男共著、コロナ社、1990年)第7章、「液晶」第3巻第1号(1999年)3~16頁等に記載の方法を用いることができる。中でもラビング法、光配向法、シェアリング法(ずり応力印加法)や引き上げ塗布法が配向手法として簡便かつ有用で利用しやすく、ラビング法、シェアリング法が好ましい。ラビング法とは、基板表面を布などで

軽く擦る方法である。基板としてはガラスや高分子フィルム等を用いることができる。基板を擦る布としては、ガーゼやポリエステル、コットン、ナイロン、レーヨンなどの布を用いることができる。また基板上に別途配向膜を形成すると、より配向性能が高くなる。ここで配向膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ナイロンなどがあげられ、市販の液晶用配向膜も用いることができる。配向膜はスピンコート法やフレキソ印刷などで形成することができる。ラビングに用いる布は、用いる配向膜にあわせて適宜選択することができる。光配向法とは、基板上に配向膜を形成し、偏光UV光照射あるいはUV光を斜入射照射する方法で配向機能を持たせる方法である。配向膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルシンナメートなどがあげられ、市販の液晶用配向膜も用いることができる。ラビング法または光配向法では、上記記載の処理を施した基板間に配向させた高分子材料を挟むことにより、配向させることができる。このとき、基板を材料が液晶相または等方相の温度にすることが必要である。温度設定を行うのは、高分子材料を基板に挟む前でも、挟んだあとでもよい。また、該高分子材料を配向処理を施した基板上に塗布するだけでもよい。高分子の塗布は、高分子を基板上にのせてT_g以上あるいは液晶相または等方相を示す温度に設定し、ロッドなどで一方向にコーティングするか、有機溶媒に溶解した溶液を調製し、スピンコートやフレキソ印刷などで塗布する方法で行うことができる。シェアリング法とは、基板上にのせた高分子材料の上に別の基板をのせ、液晶相または等方相になる温度下で上基板を一方向にずらす方法である。このとき基板は、上記ラビング法や光配向法で記載したような配向処理を施した基板を用いると、より配向度が高いものが得られる。基板としては、ガラスや高分子フィルム等を用いることができ、応力でずらすものは基板ではなく金属製のロッド等でもよい。引き上げ塗布法とは、基板を高分子溶液に浸し、引き上げる手法である。高分子溶液に用いる有機溶剤や、基板引き上げ速度は特に限定はされないが、高分子の配向度にあわせて選択、調整することができる。高分子を配向させる工程はラビング法、シェアリング法などのように、高分子を薄膜にする工程の後に行う場合、引き上げ塗布法などのように高分子を薄膜にする工程

と同時に行う場合がある。また、高分子を薄膜にする工程の前に配向膜を作成する工程が含まれていてもよい。

本発明の高分子薄膜は、電子またはホール輸送性を有することから、電極から注入された電子またはホール、または光吸収により発生した電荷を輸送制御することにより、有機トランジスタ、有機太陽電池、光センサ、電子写真感光体、空間変調素子、フォトリフラクティブ素子など種々の高分子薄膜素子に用いることができる。該高分子薄膜をこれらの高分子薄膜素子に用いる場合は、配向処理により配向させて用いることがより電子またはホール輸送性が向上する傾向にあり好ましい。

10 図1、2は、本発明の高分子薄膜の有機トランジスタへの応用を代表例として説明する図である。高分子薄膜(2)に接してソース電極(5)、ドレイン電極(6)を形成し、さらに両電極の間に絶縁膜(3)を介してゲート電極(4)を配置した構造で用いられる。各電極材料としては導電性が高い材料であればよく、アルミニウム、金、銀、銅などの金属を用いることができる。絶縁膜としては電
15 気の絶縁性が高い材料であればよく、例えば、 SiO_x 、 SiN_x 、ポリイミドなどを用いることができる。基材(1)としては、シリコン基板、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができる。

図3は、本発明の高分子薄膜の太陽電池への応用を代表例として説明する図である。一方が透明または半透明の一对の電極(7)間に高分子薄膜(2)を配置した構造で用いられる。電極材料としては、アルミニウム、金、銀、銅、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属またはそれらの半透明膜、透明導電膜を用いることができる。高い開放電圧を得るためには、それぞれの電極として、仕事関数の差が大きくなるように選ばれることが好ましい。高分子薄膜中には光感度を高めるためにキャリア発生剤、増感剤などを添加して用いることができる。基
20 材(1)としては、シリコン基板、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができる。

図4～6は、本発明の高分子薄膜の光センサへの応用を代表例として説明する図である。一方が透明または半透明の一对の電極(7)間に高分子薄膜(2)を配

- 置した構造で用いられる。光を吸収して電荷を発生する電荷発生層（８）を挿入して用いることもできる。電極材料としては、アルミニウム、金、銀、銅、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属またはそれらの半透明膜、透明導電膜を用いることができる。高分子薄膜中には光感度を高めるためにキャリア発生剤、増感剤などを添加して用いることができる。基材（１）としては、シリコン基板、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができる。

- 図７～９は、本発明の高分子薄膜の電子写真感光体への応用を代表例として説明する図である。電極（７）の上に高分子薄膜（２）を配置した構造で用いられる。光を吸収して電荷を発生する電荷発生層（８）を挿入して用いることもできる。
- 。電極材料としては、アルミニウム、金、銀、銅などの金属を用いることができる。高分子薄膜中には光感度を高めるためにキャリア発生剤、増感剤などを添加して用いることができる。基材としては、シリコン基板、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができ、アルミニウムなどの金属を用い基材と電極をかねることもできる。

- 図１０は、本発明の高分子薄膜の空間光変調素子への応用を代表例として説明する図である。一対の透明または半透明電極（７）の間に高分子薄膜（２）、誘電体層ミラー（１０）、液晶層（９）を配置した構造で用いられる。誘電体層ミラーは、誘電体の多層膜からなることが好ましく、低反射率な波長域と高反射率な波長域を有し、その境界が急峻に立ち上がるよう設計する。液晶層には各種液晶材料を用いることができるが、強誘電性液晶を用いることが好ましい。電極材料としては導電性が高い、アルミニウム、金、銀、銅などの半透明膜、透明導電膜を用いることができる。基材としては、ガラス基板、プラスチック基板などの透明または半透明の材料を用いることができる。

- 図１１は、本発明の高分子薄膜のフォトリフラクティブ素子への応用を代表例として説明する図である。一対の透明または半透明電極（７）の間に高分子薄膜（２）を配置した構造で用いられる。高分子薄膜中には、非線形光学効果を示す２次または３次の非線形光学材料を混合し、光感度を高めるためにキャリア発生剤、増感剤などを添加して用いることができる。電極材料としては導電性が高い、

アルミニウム、金、銀、銅などの半透明膜、透明導電膜を用いることができる。基材としては、ガラス基板、プラスチック基板などの透明または半透明の材料を用いることができる。

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれら
5 5 に限定されるものではない。

ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

参考例 1

- 10 不活性雰囲気下 1 l の四つ口フラスコに 2, 8-ジプロモジベンゾチオフェン 7 g と THF 280 ml を入れ、室温で攪拌、溶かした後、 -78°C まで冷却した。n-ブチルリチウム 29 ml（1.6 モルヘキサン溶液）を滴下した。滴下終了後、温度を保持したまま 2 時間攪拌し、トリメトキシボロン酸 13 g を滴下した。滴下終了後、ゆっくり室温まで戻した。3 時間室温で攪拌後、TL
15 C で原料の消失を確認した。5% 硫酸 100 ml を加えて反応を終了させ、室温で 12 時間攪拌した。水を加えて洗浄し、有機層を抽出した。溶媒を酢酸エチルに置換した後、30% 過酸化水素水 5 ml を加え、 40°C で 5 時間攪拌した。その後有機層を抽出し、10% 硫酸アンモニウム鉄（II）水溶液で洗浄後乾燥、溶媒を除去することにより、茶色の固体 4.43 g を得た。これを化合物 A と
20 いう。

- 不活性雰囲気下で 200 ml の三つ口フラスコに、化合物 A 4.43 g と臭化 n-オクチル 25.1 g、および炭酸カリウム 12.5 g（23.5 mmol）を入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン 50 ml を加えて 125°C で 6 時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出し、さらに水で 2 回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカ
25 ゲルカラム（展開溶媒：トルエン/シクロヘキサン = 1/10）で精製することにより、8.49 g の化合物 B を得た。

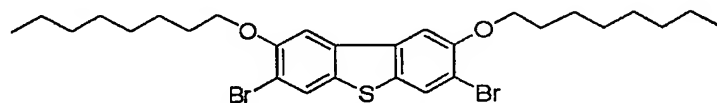
100 ml 三つ口フラスコに化合物B 6.67 g と酢酸 40 ml を入れ、オイルバスでバス温度 140℃ まで昇温した。続いて、30% 過酸化水素水 13 ml を冷却管から加え、1 時間強く攪拌した後、冷水 180 ml に注いで反応を終了させた。クロロホルムで抽出、乾燥後溶媒を除去することによって、6.

5 96 g の化合物C を得た。

不活性雰囲気下 200 ml 四つ口フラスコに化合物C 3.96 g と酢酸/クロロホルム = 1 : 1 混合液 15 ml を加え、70℃ で攪拌し、溶解させた。続いて、臭素 6.02 g を上記の溶媒 3 ml に溶かして加え、3 時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて未反応の臭素を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出、乾燥した。溶媒を除去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン = 1 / 4）で精製することにより、4.46 g の化合物D を得た。

不活性雰囲気下 200 ml 三つ口フラスコに化合物D 3.9 g とジエチルエーテル 50 ml を入れ、40℃ まで昇温、攪拌した。水素化アルミニウムリチウム 1.17 g を少量ずつ加え、5 時間反応させた。水を少量ずつ加えることによって過剰な水素化アルミニウムリチウムを分解し、36% 塩酸 5.7 ml で洗浄した。クロロホルム、水で分離、有機層を抽出後乾燥した。シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン = 1 / 5）で精製することにより、1.8 g の化合物E を得た。

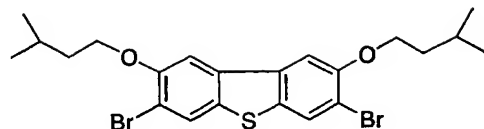
20



化合物E

化合物E 中の n-オクチルオキシ基を i-ペンチルオキシ基に代えた化合物F を合成した。上記化合物B の合成において臭化 n-オクチルの代わりに臭化 i-ペンチルとを用いた点以外は、化合物E と同じ合成法を用いて、13.8 g の化合物F を得た。

25



化合物F

化合物E 299mg、化合物F 259mgおよび2, 2'-ビピリジル
 312mgを脱水したテトラヒドロフラン20mlに溶解した後、窒素でバブ
 リングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,
 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) {Ni(COD)₂} 550mg加
 え、60℃まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約2
 5℃)まで冷却し、25%アンモニア水10ml/メタノール120ml/イオ
 ン交換水50ml混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過
 して2時間減圧乾燥し、トルエン30mlに溶解させた。その後、1N塩酸30
 mlを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30ml
 を加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール200mlに
 滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン3
 0mlに溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量5g)を通して精製
 を行い、回収したトルエン溶液をメタノール250mlに滴下して1時間攪拌し、
 析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は155
 mgであった。この重合体を高分子1とよぶ。

高分子1のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 9.0 \times 10^4$ 、 $M_w =$
 2.0×10^5 であった。

高分子1を、配向処理を施した2枚のガラス基板間にはさんだ後温度制御装置
 内にセットした。偏光顕微鏡でこれを観察しながら室温より昇温したところ、1
 90℃付近で液晶相を示した。またクロスニコル下で試料を回転したところ、観
 察像が明暗の変化を示し、液晶が配向していることを確認した。なお、基板の配
 向処理は、洗浄したガラス基板上に日産化学社製配向膜SE5291をスピンコ
 ートで塗布、焼成した後、レーヨンで一方向にラビングすることにより行った。

参考例 2

不活性雰囲気下 3-ブロモフェノール 90 g をエタノール 600 ml に溶解した。さらに水酸化カリウム 39 g を加えて 70℃ に昇温して溶解した。滴下ロー
トから 3, 7-ジメチルプロモオクタン 126 g を 15 分で滴下した。滴下収量
5 後、84℃ に昇温して約 22 時間加熱攪拌した。加熱終了後室温まで放冷却した。
反応液を 2 分割し、それぞれ水 500 ml に加えた後、エバポレータにてエタノ
ールを留去した。エタノールを留去後の溶液を合わせて 3 分割し、それぞれ酢酸
エチル 300 ml を加えて分液し、有機層を水 200 ml で 2 回洗浄した。有機
層を合わせてエバポレータで溶媒を留去した後、ロータリーポンプで真空下 9
10 0℃ で 5 時間加熱乾燥した。オイル状の生成物として 3-(3, 7-ジメチルオ
クチルオキシ)-プロモベンゼン 約 150 g を得た。

不活性雰囲気下、3 つ口フラスコに乾燥テトラヒドロフラン 100 ml にマグ
ネシウム 7.5 g、ヨウ素少量を仕込んだ。滴下ロートを用いて上記 3-(3,
7-ジメチルオクチルオキシ)-プロモベンゼン 90 g を 50 分かけて滴下した。
15 滴下収量後、乾燥テトラヒドロフラン 200 ml を加えて還流下 2 時間加熱攪拌し
Grignard 試薬を調整した。加熱収量後、室温まで放冷した。上記とは
別の 3 つ口フラスコにトリメチルホウ酸 38 g と乾燥テトラヒドロフラン 300
ml を仕込み、フラスコをドライアイス-アセトン浴で冷却した。滴下ロートを
用いて上記 Grignard 試薬溶液を 35 分かけて滴下した。滴下終了後反応
20 液を室温まで昇温した。反応液を希硫酸 (12 ml 硫酸/水 360 ml) に加え
て攪拌した後 2 分割して、それぞれ酢酸エチル 150 ml、100 ml で抽出し
た。有機層を合わせた後 3 分割して、それぞれ水 100 ml で洗浄した。洗浄後
の有機層を合わせてエバポレーターにて溶媒を留去した後、ヘキサン 100 ml
を加えて固形分を懸濁させた状態でろ過した。さらに 100 ml のヘキサンで洗
25 浄した。白色の固体の 3-(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-フェニルホウ
酸 63 g を得た。不活性雰囲気下 3 つ口フラスコに上記 3-(3, 7-ジメチル
オクチルオキシ)-プロモベンゼン 60 g、トルエン 250 ml、水 250 ml、
炭酸カリウム 62 g とテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム錯体 1.

2 gを仕込んだ。20分アルゴンで溶液をバブリングし酸素を脱気した後、上記3-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-フェニルホウ酸63gを加えて90℃に昇温し、そのまま8時間加熱攪拌した。加熱終了後室温まで放冷した。トルエン層を分液した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて着色成分を除いた。

- 5 溶媒を留去してオイル状の生成物を98g得た。これを化合物Gとよぶ。

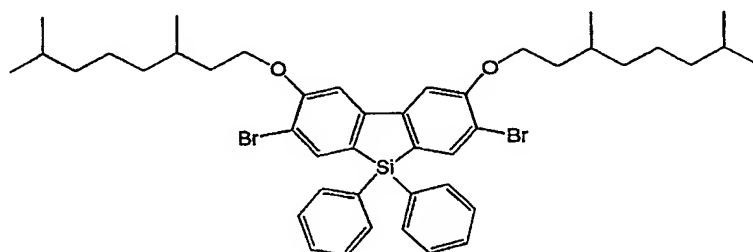
上記化合物G 20gを乾燥N,N-ジメチルホルムアミド400mlに溶解した。氷冷下でN-ブロモスクシンイミド15.5g/N,N-ジメチルホルムアミド300ml溶液を滴下した。90分かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外して一夜攪拌した。溶媒を留去した後トルエン200mlに溶解し、水200mlで3回洗浄した後溶媒を留去し、オイル状生成物26gを得た。これを化合物Hとよぶ。

- 200ml 4口フラスコをアルゴン置換し、化合物H 5.00g (8.0mmol)を80mlの脱水エーテルに溶解し、-78℃に冷却した。この溶液にn-ブチルリチウム11ml (17.6mmol、1.6Mヘキサン溶液)を滴下し、3.5時間攪拌した。この溶液を-78℃に冷却した四塩化ケイ素25.8g (152mmol)のエーテル溶液500mlに滴下した。1時間攪拌した後、室温まで昇温し、15時間攪拌した。反応液をアルゴン下でろ過し、ろ液を濃縮したところ、4.52gの粗生成物を得た。

- 上記で得られた粗生成物をアルゴン置換した500ml 3口フラスコに取り、90mlの脱水エーテルに溶解し、-78℃に冷却した。この溶液にフェニルリチウム23ml (24mmol、1.06Mシクロペンタン/エーテル溶液)を滴下した。20分間攪拌後、室温に昇温し、4時間攪拌した。水を加え、分液し、水層をジエチルエーテルで抽出した。有機層を合わせ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。硫酸水素ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去したところ、粗生成物を6.66g得た。これを化合物Iとよぶ。

アルゴン置換した300ml三口フラスコに化合物I 5.00g (純度85.1%、6.6mmol)を取り、脱水DMF65mlに溶解した。この溶液にN-ブロモスクシンイミド 2.45g (13.8mmol)を仕込んだ。室温に

て5時間攪拌した後、グローブボックス中で80ml×5のヘキサンで抽出した。溶媒を留去したところ、14.02g (LC面百19.9%、DMF含む)の粗生成物を得た。逆相シリカゲルカラムクロマトグラフィー (アセトニトリル:トルエン=20:1) で分離後、フラクションをヘキサンで抽出し (アセトニトリル中の微量の酢酸を除くため)、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗淨し、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去したところ、0.30gの化合物Jを得た。



化合物J

化合物J 504mgと2, 2'-ビピリジル320mgとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン (脱水溶媒) 20mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を600mg加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この反応液を室温 (約25℃) まで冷却し、25%アンモニア水10ml / メタノール120ml / イオン交換水50ml 混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mlに溶解させた。その後、1N塩酸30mlを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30mlを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール200mlに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mlに溶解させた。その後、アルミナカラム

(アルミナ量 5 g) を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 250 ml に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 90 mg であった。この重合体を高分子 2 とよぶ。この高分子 2 のポリスチレン換算数平均分子量は、 4.4×10^4 であり、ポリ
5 スチレン換算重量平均分子量は、 1.0×10^5 であった。

高分子 2 を、高分子 1 と同様の方法で偏光顕微鏡観察を行ったところ、120℃付近で液晶相に転移し、配向性を示した。

<移動度評価用素子の作成およびホール移動度の評価>

高分子 2 を 0.015 g 秤量し、トルエンを加えて 1 g とし、高分子 2 のトル
10 エン溶液を調整した。

ガラス上に形成した透明導電膜 (ITO) の上に上記で得られた高分子 2 のトルエン溶液をキャスト法により膜厚 4.1 μm の薄膜を得た。さらに、高分子 2 の薄膜上に真空蒸着法により Al 電極を蒸着し、タイムオブフライト測定用の試料とした。この試料に、Al 電極に対して透明電極に正電圧を印加し、透明電極
15 側から、窒素レーザーを用いてフラッシュ光 (波長: 337 nm、フラッシュ時間: 1 nsec) を当て、ホールの過渡光電流を測定した。時間一過渡光電流の $\log - \log$ プロットにおける屈曲点からホール移動度を算出した。その結果、測定温度 27℃、印加電圧 200 V (電界強度: $\sim 0.5 \text{ MV/cm}$) において、ホール移動度 $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ が得られた。

20 実施例 1

<高分子薄膜素子の作成および太陽電池特性の評価>

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、ポリ
(3, 4) エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸 (Bayer 製、Baytron PAI 4083) の懸濁液を 0.2 μm メンブラン
25 フィルターで濾過した後、スピンコートにより 70 nm の厚みで薄膜を形成し、ホットプレート上で 200℃、10 分間乾燥した。その後、高分子 1 の 1.5 wt% トルエン溶液を用いて室温で、スピンコートにより 70 nm の厚みで高分子薄膜を成膜した。さらに、これを減圧下 60℃で 1 時間乾燥した後、電極とし

て、フッ化リチウムを約0.2 nm相当、次いでカルシウムを5 nm、さらにアルミニウムを180 nm蒸着して、高分子1を用いた高分子薄膜素子を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて 1×10^{-4} Pa以下であった。得られた薄膜素子にキセノンランプを照射しながら、電圧-電流特性を測定したところ、短絡電流

5 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、開放電圧1.8 Vの太陽電池特性を得た。

実施例 2

<高分子薄膜素子の作成および太陽電池特性の評価>

高分子1の代わりに高分子2を用いて、実施例1と同様にして高分子薄膜素子を作製した。得られた高分子薄膜素子にキセノンランプを照射しながら、電圧-

10 電流特性を測定したところ、短絡電流 $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、開放電圧1.1 Vを得た。

実施例 3

<光センサ特性の評価>

実施例1で作成した高分子1を用いた高分子薄膜素子を用いて、光センサとしての特性を評価した。キセノンランプを照射しながら、電圧-電流特性を測定したところ、印加電圧3.6 Vで、 $97 \text{mA}/\text{cm}^2$ の光電流が流れた。また、キセノンランプを照射しないで測定したところ、印加電圧3.6 Vで、 $26 \text{mA}/\text{cm}^2$ の暗電流が流れた。

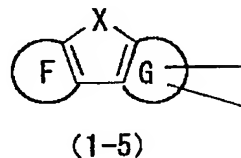
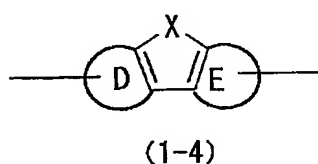
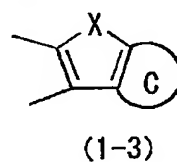
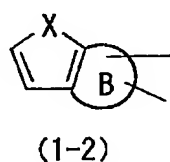
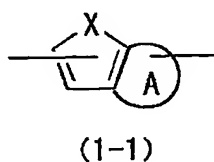
15

産業上の利用可能性

20 本発明は、液晶性を有し、かつ電子移動度またはホール移動度が $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上である高分子を含む高分子薄膜に係るものである。該高分子薄膜は、有機トランジスタ、有機太陽電池、光センサ、電子写真感光体、空間変調素子、フォトリフラクティブ素子など種々の高分子薄膜素子用の薄膜として有用である。

請求の範囲

1. 液晶性を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、かつ電子移動度またはホール移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である高分子を含み、
- 5 膜厚が 1 nm から $100 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする高分子薄膜。
2. 高分子が、下記式 (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4) または (1-5) で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載の高分子薄膜。



- 〔式中、Xはヘテロ原子またはヘテロ原子を含む2価の基を表し、A環、B環、
- 10 C環、D環、E環、F環およびG環はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい芳香環を表す。〕
3. Xが、S、O、またはSiRR'であることを特徴とする請求項2記載の
- 高分子薄膜。〔式中、RおよびR'は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオ
- 20 キシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基または1価の複素環基を示す。〕

4. スピンコート法、インクジェット印刷法またはフレキソ印刷法を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜の製造方法。
5. ラビング法またはシェアリング法により、高分子を配向させる工程を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜の製造方法。
- 5 6. 請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜を含むことを特徴とする高分子薄膜素子。
7. 請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜を含むことを特徴とする薄膜トランジスタ。
8. 請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜を含むことを特徴とする太陽電池。
- 10 9. 請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜を含むことを特徴とする光センサ。
- 10 10. 請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜を含むことを特徴とする電子写真感光体。
- 15 11. 請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜を含むことを特徴とする空間光変調素子。
12. 請求項1～3のいずれかに記載の高分子薄膜を含むことを特徴とするフォトリフラクティブ素子。

図 1

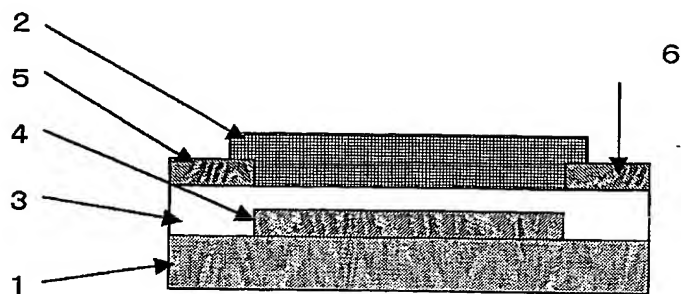


図 2

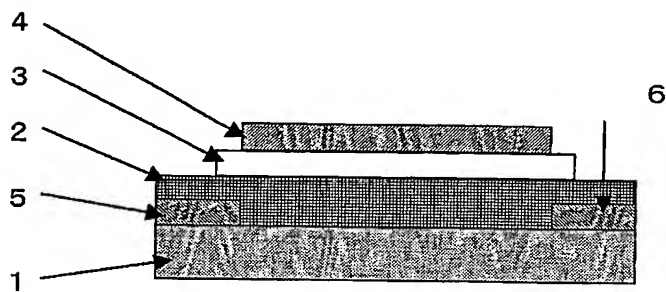


図 3

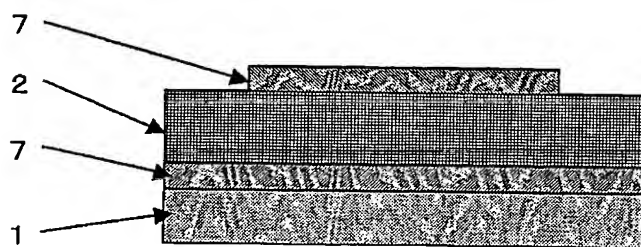


図 4

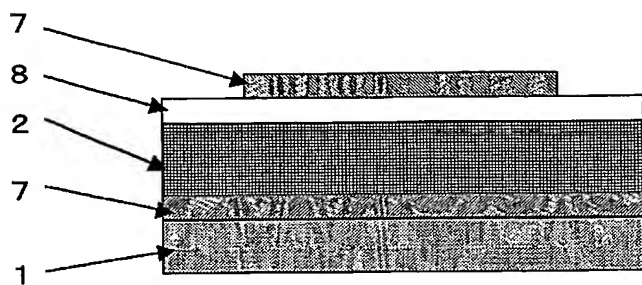


図 5

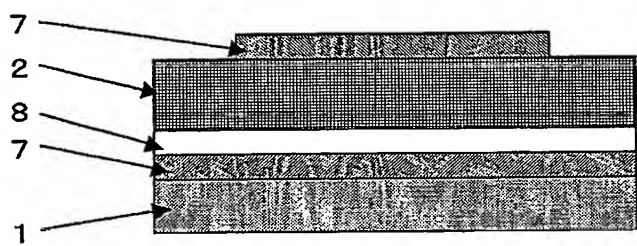


図 6

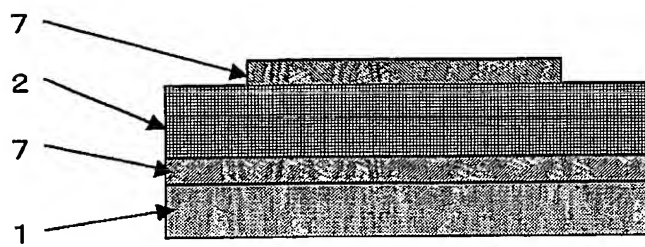


図 7

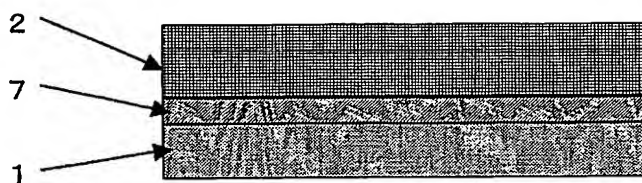


図 8

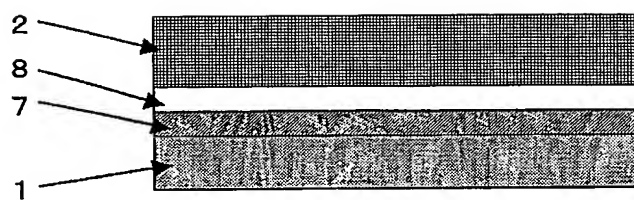


図 9

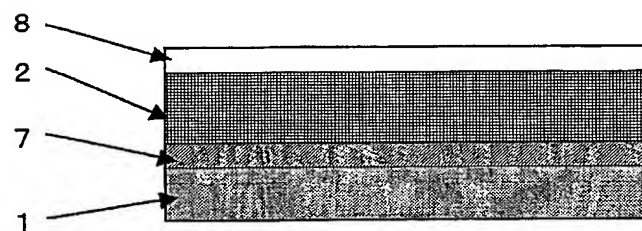


図 10

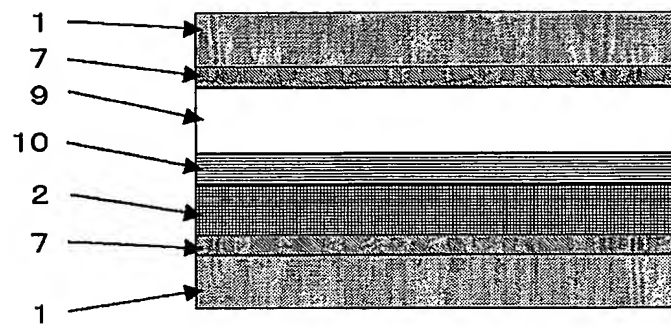


図 11

